

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059380

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

---

(51)Int.Cl.

C08G 73/10  
G02B 6/12

---

(21)Application number : 07-217131

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 25.08.1995

(72)Inventor : MATSUI SHINSUKE  
TAKAHARA HIDEYUKI  
KOSHIMIZU HIROSHI

---

## (54) IMPROVEMENT OF SURFACE OF FLUORINATED POLYIMIDE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for improving the surface of a fluorinated polyimide, capable of improving the mutual adhesive strength of the fluorinated polyimide layers to an extent required for their processing treatment and also improving the adhesive strength of the fluorinated polyimide layer to a metal film to an extent required for their processing treatment.

SOLUTION: A fluorinated polyimide used as an organic optical material for optical communication is treated with the plasma of a gas mixture comprising  $\leq 25\%$  of CF<sub>4</sub> gas and the remaining amount of O<sub>2</sub> gas to improve the interlayer adhesive strength of the fluorinated polyimide layers. The fluorinated polyimide used as an organic optical material for optical communication is also treated with the plasma of a gas mixture comprising approximately 50% of CF<sub>4</sub> gas and the remaining amount of the O<sub>2</sub> gas to improve the adhesive strength of the fluorinated polyimide layer to a Ti film.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3333864

[Date of registration] 02.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59380

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF		C 0 8 G 73/10	NTF
G 0 2 B 6/12			G 0 2 B 6/12	N

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)

(21) 出願番号 特願平7-217131  
 (22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

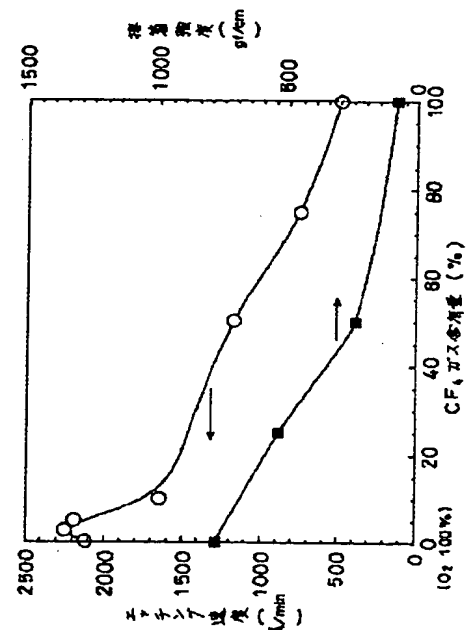
(71) 出願人 000004226  
 日本電信電話株式会社  
 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号  
 (72) 発明者 松井 伸介  
 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (72) 発明者 高原 秀行  
 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (72) 発明者 興水 博  
 東京都武蔵野市御殿山一丁目1番3号 エ  
 ス・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
 式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 山川 政樹

(54) 【発明の名称】 フッ素化ポリイミドの表面改良方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素化ポリイミド同士の接着性をプロセス加工に必要な程度に向上させる。また、フッ素化ポリイミドと金属膜との接着性をプロセス加工に必要な程度に向上させる。

【解決手段】 通信用有機光学材料として用いるフッ素化ポリイミドを、 $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスで前記 $CF_4$ ガスを25%以下の混合比とする混合ガスのプラズマによって処理することにより、フッ素化ポリイミド同士の層間接着強度を向上させる。また、通信用有機光学材料として用いるフッ素化ポリイミドを、 $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスで前記 $CF_4$ ガスをほぼ50%の混合比とする混合ガスのプラズマによって処理することにより、フッ素化ポリイミドとTi膜との接着強度を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 通信用有機光学材料として用いるフッ素化ポリイミドを、 $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスで前記 $CF_4$ ガスを25%以下の混合比とする混合ガスのプラズマによって処理することによりフッ素化ポリイミド同士の層間接着を行うことを特徴とするフッ素化ポリイミドの表面改良方法。

【請求項2】 通信用有機光学材料として用いるフッ素化ポリイミドを、 $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスで前記 $CF_4$ ガスをほぼ50%の混合比とする混合ガスのプラズマによりフッ素化ポリイミドとTi膜との接着を行うことを特徴とするフッ素化ポリイミドの表面改良方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機光学材料を用いた光導波路部品などの光学部品の作製に適用されるフッ素化ポリイミドの表面改良方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、通信用有機光学材料として有望視されているフッ素化ポリイミドを用いた光導波路は、2種類の屈折率の異なる材料を用いて屈折率の高いコアに光を閉じ込めて導波させている。この導波路は、図2に断面図で示すような作製工程により形成される。

【0003】 すなわち、図2(a)に示すように光導波路のベースとなるシリコン基板1上に後工程で屈折率の低いフッ素化ポリイミド（以下、FLUPIと称す）のクラッド層を形成する前処理としてシリコン基板1とフッ素化ポリイミドとの接着性を向上させるために図2(b)に示すように接着改良剤2を塗布する。次に図2(c)に示すようにスピコート法などより、屈折率の低いフッ素化ポリイミドを塗布してクラッド層3を形成する。

【0004】 この場合、屈折率の低いフッ素化ポリイミドとしては、PMDA/TFDB:90%および6FDA/TFDB:10%（以下、FLUPI-91と称す）が用いられる。ここで、PMDAはピロメリト酸二無水物、TFDBは2,2'-ビス（トリフルオロメチル）-4,4'-ジアミノビフェニル、6FDAは2,2'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水である。なお、フッ素化ポリイミドは、PMDA/TFDBと6FDA/TFDBとを反応させてイミドを作製し、それを重合させて作製される。

【0005】 次に図2(d)に示すようにクラッド層3の表面を図示しない接着改良剤により処理し、その上に屈折率の高いフッ素化ポリイミドでコア層4を形成する。さらにこのコア層4の表面にコア層4をリッジ型にエッチングするために例えばTiを堆積させてマスク5を形成する。この場合、屈折率の高いポリイミドとして

は、PMDA/TFDB:100%（以下、FLUPI-10と称す）が用いられる。なお、フッ素化ポリイミドの屈折率はフッ素の含有量によって制御されている。また、従来では、このような適切な表面改良剤が存在していなかったため、Ti堆積の前処理としての表面改良剤が使用されていない。

【0006】 次に図2(e)に示すようにパターン形成されたTiマスク5を用いて $O_2$ ガス雰囲気でのRIE（反応性イオンエッチング）により、光を閉じ込めて導波するコア6を形成する。次に図2(f)に示すようにTiマスク5を除去し、屈折率の低いフッ素化ポリイミド（FLUPI-91）を塗布してオーバークラッド層7を形成して光導波路が完成する。

【0007】 ここで、前述した図2(d)の工程において、クラッド層3（FLUPI-91）とコア層4（FLUPI-10）とがプロセス中に剥離することを防止するために接着改良剤を塗布している。これは、通信用有機光学材料として優れた特性を有するフッ素化ポリイミドは、屈折率制御のためにフッ素が使用されており、このフッ素があるためにフッ素化ポリイミド同士の接着性を悪くし、極端な場合は剥離を起こすためである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このように接着改良剤を用いる方法によると、クラッド層3とコア層4との層間に屈折率の異なる材料が存在し、光導波路などの屈折率の違いによって光を閉じ込めて導波させる部品には適さないという問題があった。なお、フッ素を含まず、通信用有機光学材料として不適当なポリイミド層間の接着強度に対してはプラズマ処理による改善例が存在するが、この場合は、プラズマを生成するガスとして $O_2$ :50%、 $CF_4$ :50%の混合比を使用すると、強い接着強度が得られるという報告例がある。

【0009】 一般にRIEなどのようなエッチングを含むプロセスを支障無く実施できるためには、エッチングの対象となるものは、500gf/cm以上の接着強度を持っていることが必要とされている。

【0010】 また、フッ素化ポリイミドとTiマスクなどのような金属膜との接着強度については、前述した従来例では、適切な表面改良材が存在しないために特別な前処理は施されていないが、プロセス加工を実施するための十分な接着強度が得られないという問題があった。

【0011】 また、マスクの接着強度が不十分であると、RIEなどでドライエッチングした場合、ポリイミドの加工精度が低下するため、サブミクロンオーダーの精度が要求される光導波路を再現性良く作製することが困難であった。

【0012】 なお、通信用有機光学材料としては用いられないポリイミドと金属膜との接着性については、従来イオンビームなどによって表面の粗面化による接着強度向上の報告があるが、フッ素を含む前記フッ素化ポリイ

ミドに対しては、接着強度が不十分であり、厚い金属膜が形成できない。

【0013】したがって本発明は、前述した従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、フッ素化ポリイミド同士の接着性をプロセス加工に必要な程度に向上させることができるフッ素化ポリイミドの表面改良方法を提供することにある。また、他の目的は、フッ素化ポリイミドと金属膜との接着性をプロセス加工に必要な程度に向上させることができるフッ素化ポリイミドの表面改良方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために本発明は、通信用有機光学材料として用いるフッ素化ポリイミドを、 $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスで前記 $CF_4$ ガスを25%以下の混合比とする混合ガスのプラズマによって処理することにより、フッ素化ポリイミド同士の層間接着強度を向上させるようにしたものである。

【0015】また、他の発明は、通信用有機光学材料として用いるフッ素化ポリイミドを、 $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスで前記 $CF_4$ ガスをほぼ50%の混合比とする混合ガスのプラズマによって処理することにより、フッ素化ポリイミドとTi膜との接着強度を向上させるようにしたものである。

【0016】本発明における $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとの混合ガスのプラズマは、化学的活性種（イオン、フリーラジカル、活性原子など）の密度が高いため、ポリイミド表面に $F-C=O$ 基などの官能基が生成する傾向がある。その $F-C=O$ 基がポリイミド分子中のアミノ基またはペプチド基と脱フッ化水素反応を起こし縮合し、CとNとの間に共有結合を生成する。この共有結合が接着性を向上させる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施形態を説明する。図1は、スピンコート法により形成した厚さ約50 $\mu m$ の屈折率の低いフッ素化ポリイミド（FLUPI-91）を塗布して形成した薄膜に対して、その表面に $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとのガス混合比を変えて\*

CF <sub>4</sub> ガス含有量 (%)	0	25	50	100
評価目テスト	×	△	○	△

#### 【0023】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によれば、通信用有機光学材料としてのフッ素化ポリイミドに対してプラズマ処理を施すことにより、フッ素化ポリイミド同士の接着強度を、間に屈折率の異なる接着改良材を介在させることなく、プロセス加工上、十分な大きさにす

\*プラズマ処理した後、さらに厚さ約50 $\mu m$ の屈折率の低いフッ素化ポリイミド（FLUPI-91）を塗布して形成した薄膜の接着強度の変化を示したものである。

【0018】なお、図中、右縦軸は接着強度（黒四角）を示し、左縦軸はプラズマ処理時のエッチング速度（白丸）を示している。接着強度は、T型ピールテストにより評価した。また、屈折率の低いフッ素化ポリイミド（FLUPI-91）の表面のプラズマ処理は、平行平板型反応性イオンエッチング装置により行った。また、RFパワーを約200Wとし、全ガス圧力を1.0Paとし、処理は約3分間行った。

【0019】図1より、 $O_2$ ガス100%の条件で接着強度は約750gf/cmを示し、これはプラズマ処理を行わない条件での接着強度250gf/cmのほぼ3倍の強度を示すことが判る。これより、プロセス条件である接着強度500gf/cm以上を満たすためには、 $CF_4$ ガスの混合比が25%以下とすれば良いことが判る。しかも、エッチング速度は $CF_4$ ガスが25%以下では大きいので、効率的である。

【0020】また、光導波路の形成には、フッ素の含有率の低いFLUPI-10と、フッ素含有率の高いFLUPI-91とが接触する組み合わせも必要となるが、フッ素が少ない方が接着強度は大きくなるので、FLUPI-91同士の組み合わせにおいて必要な接着強度が保証できれば、光導波路の形成上では十分である。

【0021】下記表1は、フッ素含有率の高いFLUPI-91とTiとの接着性を示し、前述した同様の条件でプラズマ処理を施した場合、基準目テストによって接着強度を評価した結果を示したものである。なお、表1中、評価記号○は、基準目テストの結果が0~30%剥離の場合を示し、十分な接着強度があることを示している。また、評価記号△は、30~60%剥離を示し、評価記号×は60~100%剥離を示している。表1より明かなようにプロセス条件を満たすフッ素化ポリイミドと金属膜との接着強度を得るには、 $CF_4$ ガス混合比を約50%とすれば良いことが判る。

#### 【0022】

【表1】

CF <sub>4</sub> ガス含有量 (%)	0	25	50	100
評価目テスト	×	△	○	△

ることが可能となる。

【0024】また、フッ素化ポリイミドと金属マスクとの間の接着強度をプロセス加工上、十分な大きにすることが可能となる。これによってサブミクロンオーダの精度が要求される光導波路を再現性良く製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

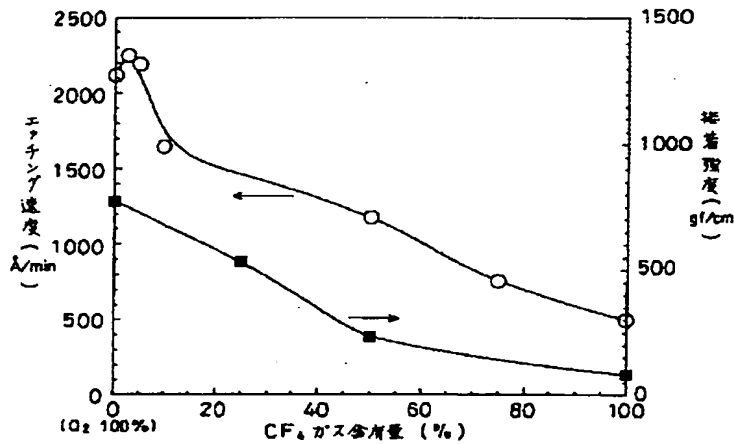
【図1】 プラズマ処理における $O_2$ ガスと $CF_4$ ガスとのガス混合比がフッ素化ポリイミド同士の接着強度に与える影響を示す図である。

【図2】 通信用有機光学材料であるフッ素化ポリイミドを用いた光導波路の従来構造の作製工程を説明する各工程の断面図である。

## 【符号の説明】

1…シリコン基板、2…接着改良剤、3…クレンジング層（屈折率の低いフッ素化ポリイミド）、4…コア層（屈折率の高いフッ素化ポリイミド）、5…Tiマスク、6…コア、7…オーバクラッド層（屈折率の低いフッ素化ポリイミド）。

【図1】



【図2】

